

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-087396

(43)Date of publication of application : 07.04.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/04
C23C 16/26

(21)Application number : 08-262445

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 10.09.1996

(72)Inventor : YAMAGUCHI AKIRA
KOSHO MASARU
MATSUMURA EIKO
ODA KAZUHIKO
FUKUI HARUYO

(54) HARD CARBON FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a hard amorphous carbon film having an improved sliding characteristics and releasability.

SOLUTION: This hard carbon film consists essentially of carbon and hydrogen, has $\leq 0.5\mu\text{m}$ surface roughness R_{max} without polishing and is very smooth. It is preferable that this hard carbon film has an amorphous structure from the standpoint of X-ray diffraction crystallography and is made of a cluster mixture having diamond and graphite structures. The number of the constituent carbon atoms of each cluster having a diamond structure is preferably 100-2,000 on average and that of each cluster having a graphite structure is preferably 100-2,000 on average.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-87396

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月7日

(51) Int.Cl.⁶

C 3 0 B 29/04

C 2 3 C 16/26

識別記号

F I

C 3 0 B 29/04

C 2 3 C 16/26

A

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-262445

(22) 出願日 平成8年(1996) 9月10日

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 山口 章

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 古庄 勝

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(72) 発明者 松村 栄子

兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号住友電

気工業株式会社伊丹製作所内

(74) 代理人 弁理士 川瀬 茂樹

最終頁に続く

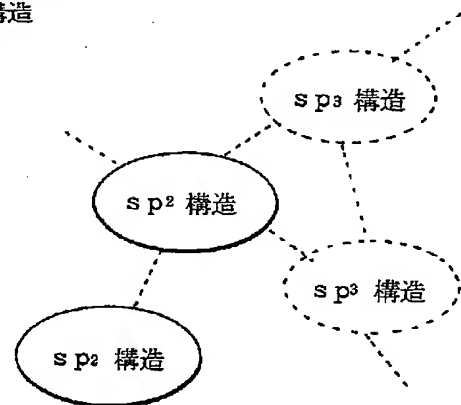
(54) 【発明の名称】 硬質炭素膜

(57) 【要約】

【課題】 硬度が高く、摩擦係数が低く、摺動特性に優れた硬質炭素膜を提供すること。

【解決手段】 表面粗さが $R_{max} \times 500 \text{ nm}$ 以下であって、100~2000個の炭素原子を持つダイヤモンド構造クラスターと、100~2000の炭素原子をもつグラファイト構造のクラスターが、0.3~3の比で存在するような炭素膜。

ダイヤモンド型構造と、グラファイト型構造が混合した構造



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素、水素を主成分とし、表面粗さが $R_{max} 0.5 \mu m$ 以下であることを特徴とする硬質炭素膜。

【請求項2】 X線回折結晶学的に非晶質構造であつて、その構成要素がダイヤモンド構造およびグラファイト構造のクラスターの混合体であることを特徴とする請求項1に記載の硬質炭素膜。

【請求項3】 ダイヤモンド構造のクラスターの炭素原子数が平均で100～2000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の硬質炭素膜。

【請求項4】 グラファイト構造のクラスターの炭素原子数が平均で100～2000の大きさをもつことを特徴とする請求項1または2或いは3に記載の硬質炭素膜。

【請求項5】 ダイヤモンド構造のクラスターの炭素原子数が平均で100～2000でありグラファイト構造のクラスターの炭素原子数が平均で100～2000の大きさをもち、一定体積中のグラファイトクラスターの個数を M_g 、一定体積中のダイヤモンドクラスターの個数を M_d 、グラファイト構造のクラスターの平均炭素数を n_g 、ダイヤモンド構造のクラスターの平均炭素原子数を n_d として、グラファイトとダイヤモンドの比 α を $\alpha = M_g n_g / M_d n_d$ によって定義したとき、 α が $0.3 < \alpha < 3$ を満足することを特徴とする請求項1または2に記載の硬質炭素膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素、水素からなる非晶質薄膜に関するものである。特に硬度が高く摩擦係数が低く、摺動特性に優れた非晶質薄膜に関する。本発明は、工具、金型などの耐摩耗部品、産業用、一般家庭用の機械部品、摺動部品、電子・電気部品、赤外線光学部品などに用いられる硬質炭素被膜に利用できる。なかでも、表面の平滑性が大きく影響する、摺動部材、離形性部材への利用に極めて効果的である。

【0002】

【従来の技術】硬質炭素膜は、アモルファス状の炭素膜或いは水素化炭素膜である。 $a-C:H$ 、 $i-C$ 、 DLC （ダイヤモンド状カーボン）などと表記されることもある。アモルファス状の硬質炭素膜はヌープ硬度が1000～3000であつて高硬度の材料である。多くの相手材料に対する無潤滑での摩擦係数が0.1～0.2で極めて低い。軟質金属との離形性が良い。

【0003】電気抵抗は $10^6 \sim 10^{14} \Omega cm$ であり、高い絶縁性を有する。赤外線に対して高い透過性を有するなどダイヤモンドに近似した優れた特性を数多く持っている。アモルファス炭素膜は、これらの優れた性質を持つので、種々の分野への応用が期待されている。例えば、耐摩耗性部品、摺動部品、電気・電子部品、赤外線

光学部品、成型・成形部品などへの硬質炭素膜のコーティングに関し開発、応用が進んでいる。

【0004】特に、ビデオ部品やビデオテープの潤滑性、対擦傷性を向上させるための保護コーティングに利用されている。各種回転軸、バルブ類の摩擦係数低減のための潤滑性コーティングなどにも用いられる。さらには半田やアルミなどの軟質金属の溶着防止のための離形性コーティングなどにも実用化されている。

【0005】このように低摩擦係数、高硬度、離形性などの特質を巧みに利用してアモルファス炭素膜は広い分野に応用されている。硬質炭素膜（アモルファス炭素膜）はいくつかの方法によって作られる。炭化水素ガスをプラズマによって分解して成膜するプラズマCVD法、炭素又は炭化水素イオンを用いるイオンビーム蒸着法、固体炭素源からスパッタリングやアーク放電によって炭素を気化し、基体上に成膜する手法等の気相合成法が用いられる。対象となる基材や用途、処理数などによりこれらの手法は使い分けられている。

【0006】炭素を主成分とする非晶質の膜といっても多様な構造が有り得る。非晶質であるから広い範囲でも結晶構造を持たない。しかし狭い範囲では、結晶に類似した構造を取るはずである。微細な構造体をクラスターと呼ぶ。炭素のみからなる結晶として、ダイヤモンドとグラファイトが代表的である。非晶質の場合、この構造体からなるクラスターによって構成される。

【0007】ダイヤモンドは SP^3 混成軌道をもつ。 SP^3 ハイブリダイゼーションという。これは2s軌道と3つの2p軌道がつくる4つ軌道からなる結合である。相互の挟角が 109° をなすダイヤモンドの4つの共有結合の手を与える軌道である。ダイヤモンドは三次元的な広がりを持つ。ダイヤモンドクラスターも三次元の広がりを持つ。

【0008】グラファイトは2s軌道と、ふたつの2p軌道からなる軌道であり、結合の手のなす角度は 120° である。平面的な広がりをもつ。三次元なものではない。非晶質膜の組成構造として多くの可能性がある。グラファイト構造のクラスターのみからなるということもある。その場合でもクラスターの大きさがパラメータとして指定されなければならない。ダイヤモンド構造のクラスターのみからなるということも有り得る。その場合もクラスターの大きさがパラメータとして指定されなければならない。

【0009】さらにダイヤモンド構造のクラスターと、グラファイト構造のクラスターが混在する場合もありうる。その場合は、ダイヤモンド構造のクラスターの大きさ、グラファイト構造の大きさ、さらにはダイヤモンド構造とグラファイト構造の数の比がパラメータとなる。

【0010】図4はこのような非晶質構造の概略を示す。楕円枠の中に SP^2 構造と書いて有るのがグラファイトクラスターである。楕円枠の中に SP^3 と有るのが

ダイヤモンド構造のクラスターである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】硬質炭素膜は一般に表面粗さが小さい。ために摩擦が小さく離形性が良く溶着を防ぐことができるのである。表面粗さの小さいという長所を生かして摺動材、溶着防止材としてのコーティングの応用が進められている。

【0012】しかし、近年潤滑膜、離形性膜への要求水準がさらに厳しく高くなってきている。さらに潤滑性が良く、離形性に優れた膜が要求されるようになってきた。確かに硬質炭素膜は低摩擦係数、高硬度、高離形性という特徴があるが、現状を越える厳しい要求が寄せられている。

【0013】潤滑性、離形性は、被膜の表面粗さが強く関係している。潤滑性、離形性、低摩擦が優れているといっても具体的な定数で表現できなければ評価ができない。ここではアモルファス炭素膜を評価するために表面の粗さ R_{max} を用いる。従来のアモルファス炭素膜は R_{max} が $0.5\mu m$ より大きかった。

【0014】 R_{max} が大きいく程、摩擦係数が大きくなり潤滑性が悪く離形性が劣る。従来作られた数多くの膜の表面粗さが全て計測された訳ではないがいずれも $0.5\mu m$ 以上の粗さであった。このように表面粗さが大きいとより潤滑性、離形性、摩擦係数などの点でさらに厳しくなる新たな要求を満足することができない。

【0015】さらに摺動特性や離形性を改善するためには表面粗さが $R_{max} 0.5\mu m$ 以下でなければならない。ここで表面粗さによって薄膜の性質を特定するが、これは摩擦係数、潤滑性、離形性、摺動特性などを統一的数量的に表現するパラメータのひとつである。

【0016】アモルファス炭素膜(DLC膜)の表面粗さを改善するということは十分にはなされていない。表面粗さがアモルファス炭素膜の性質に強い拘りがあるということが知られていないのが一つの原因であろう。さらには表面粗さを減少させるにはどうすれば良いのか？がはっきりしないということもある。摺動特性、離形性を改善したアモルファス炭素膜を提供する事が本発明のひとつの目的である。さらに表面粗さの小さい非晶質炭素膜を製造する方法を提供する事が本発明の第2の目的である。表面粗さの小さい炭素膜の構造を明らかにしそのような構造を実現するための方途を明らかにするのが本発明の第3の目的である。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明者は、摺動性、離形性に優れた炭素膜を求めて鋭意検討を行った。その結果、下記のもの摺動性に特に優れ、溶着の起きにくい卓越した離形性をもたらす事が分かった。

【0018】本発明の硬質炭素膜はつぎのように定義できる。第1に炭素、水素を主成分とし研磨しないでも表面粗さが $R_{max} 0.5\mu m$ 以下であるものである。第

2に本発明の硬質炭素膜はX線回折結晶学的には非晶質構造をもち原子レベルではダイヤモンド構造のクラスターと、グラファイト構造のクラスターとの混合体である。第3にはダイヤモンド構造のクラスターの平均炭素原子数 n_d が100個～2000個の範囲にある。第4にグラファイト構造のクラスターの平均炭素原子数 n_g が100～2000個の範囲にある。第5に一定体積中のグラファイト構造のクラスターの数 M_g とし、一定体積中のダイヤモンド構造のクラスターの数 M_d として、グラファイト・ダイヤモンド比 α を $\alpha = M_g n_g / M_d n_d$ によって定義するとき、 $0.3 < \alpha < 3.0$ である。

【0019】気相成長させた膜そのものが $R_{max} 500nm$ 以下の表面粗さを持つ。研磨したものであればそのような粗さを持つ場合もありうる。しかし本発明の言うのは非研磨であっても $R_{max} 500nm$ 以下の粗さのものである。研磨すればもっと粗さは減る。それは勿論である。ここでは粗さを物質の定義に使っている。

【0020】図5は本発明の非晶質膜の構造を定義するパラメータ説明する。炭素と水素よりなり SP^3 軌道にある炭素結合(ダイヤモンド構造)よりなるものと SP^2 軌道にある炭素結合(グラファイト構造)よりなるものの混合である事を示す。

【0021】

【発明の実施の形態】材料の表面粗さは、機械部品や工具逃げ面などの摺動時の摩擦係数、摩耗量、摩耗に伴うダストの発生量などに強く拘る。表面粗さが大きいと摩耗が甚だしくダストの量も多くなる。表面がより平滑である程摺動材料として優れている。平滑であれば摩擦が小さく摩耗も少ない。また表面粗さは、離型性が最も重要な金型において離型性に影響する。表面粗さが大きいと凹凸の有る部分に溶着が発生し、以後ここを起点として溶着が広がる。表面粗さが小さいということが離型性を高揚するためには重要である。このように、機械部品、工具、金型において材料の表面粗さの小さい事、平滑な事が望まれる。

【0022】一般の耐摩耗部品でも、凹凸があると、凸部が脱落し摩耗が進行する。その他電気・電子部品においても、凹凸が著しいと絶縁不良などの動作不良の原因となる。光学部品、光学製品においても表面に凹凸が著しいと光の散乱の原因になる。機械部品、工具、金型、耐摩部品、電気部品、光学部品などにおいて表面粗さが大きいと様々な困難を引き起こす。

【0023】本発明が提案する硬質炭素膜は表面粗さが $R_{max} 0.5\mu m$ 以下であり極めて平滑である。表面粗さが小さいから、高硬度、耐摩耗性、低摺動抵抗、低摩擦など、アモルファス炭素膜の本来の特性を十分に発揮できるようになる。

【0024】本発明のアモルファス炭素膜の低表面粗さによる利点は、結晶質の素材例えばダイヤモンドと比較

すると理解し易い。気相合成によってダイヤモンドを作製できる。しかしこれは多結晶で有るから結晶の自形

(結晶ごとの本来の形状) 表面にも現れる。ために表面には多くの凹凸、波形状が現れる。ダイヤモンド膜は極めて大きい表面粗さをもつ。とてもそのままでは使用に耐えない。かならず研磨をしなければならない。ダイヤモンドは最強の硬さをもつから、研磨は容易でない。時間をかけてダイヤモンド砥石によって”共削り”をしなければならない。

【0025】ところが本発明の硬質炭素膜はX線回折結晶学的には非晶質であり”結晶の自形”というものがない。だから凹凸が少ない。おのずから平坦になる。研磨しないが表面粗さは小さい。それだけではない。

【0026】本発明の硬質炭素膜は、ダイヤモンド構造のクラスターを含む。そのためにダイヤモンドの特性をも合わせ持つのである。クラスターの平均のサイズは100原子~2000原子で小さいものである。その他にグラファイト構造のクラスターをも含む。本発明の硬質炭素膜はダイヤモンドクラスターとグラファイトクラスターの集合である。グラファイトクラスターもそのサイズは100原子~2000原子よりなる小さなクラスターである。これら同じ程度の小さいダイヤモンドクラスター、グラファイトクラスターからなる複合体である。サイズが小さいので表面に大きい凹凸が現れない。

【0027】さらに、クラスターを構成する炭素原子の数が近似しており、クラスター自体の数も近いので、相互に異常成長がおこるのを阻止することができる。異常成長がおこらないので表面に凹凸ができない。表面の平坦平滑性は、ダイヤモンドクラスター、グラファイトクラスターが比較的小さいこと、その比が(0.3~3)で拮抗していることなどから由来する。従来の炭素膜は、ダイヤモンドが主流であって、しかもクラスターが大きい(クラスターを構成する炭素原子数が多い)の

で、 $R_{max} 500 \text{ nm}$ 以下にはできなかった。

【0028】

【実施例】JIS規格K10の組成を持つ超硬合金を基材として準備した。20mm×20mm×2mmの平板状である。基材表面を鏡面研磨し $R_{max} 0.1 \mu\text{m}$ 、 $Ra 0.03 \mu\text{m}$ の平坦な表面にした。この超硬合金基材の上に、容量結合式の平行平板電極を用いた高周波プラズマCVD法によって、硬質炭素膜を成長させた。高周波プラズマCVD法というのは、真空中にひくことのできるチャンバに上下ふたつの平板電極を平行に対向させ両方の電極間に高周波電力を印加することによって原料ガスを励起しプラズマとし気相反応を起こさせるものである。

【0029】ここでは上側の電極は接地し、下側の電極の上に基材を載置する。電極間には13.5MHzの高周波を印加する。チャンバには炭化水素ガスと水素ガスの混合ガス、または炭化水素ガスのみを導入する。高周波プラズマCVD装置において、異なる条件で表面粗さの異なるいくつかの硬質炭素膜を合成した。条件というのは炭化水素の流量、水素ガス流量、圧力、基材温度、高周波電力などである。

【0030】さらに方法を変え、イオンビーム蒸着法によっても同じ素材寸法の基材の上に硬質炭素膜を合成した。接地された電極に基材を載置しこれに向かって炭化水素のイオンビームを照射し基材の上に炭素膜を成長させる。イオンビームの電流、加速電圧、真空度、基材温度などが条件を決めるパラメータとなる。これらの硬質炭素膜について、表面粗さ、相手材をSUJ2ピンとするピンオンディスク法による摩擦係数、相手材摩擦耗量、相手材をハンダのピンとするピンオンディスク法によるハンダ溶着量の比較をおこなった。

【0031】

【表1】

7
表1. 実施例比較例の製造法、表面粗さ、摩擦係数、摩擦量、溶着

試料番号	成膜の手法	表面粗さ R _{max} (μm)	摩擦係数	相手側摩擦 量 (μm)	溶 着
実施例1	P-CVD	0.21	0.15	5	無
実施例2	P-CVD	0.35	0.18	5	無
実施例3	P-CVD	0.48	0.18	8	無
比較例1	P-CVD	0.62	0.21	10	小
比較例2	P-CVD	0.85	0.20	12	小
比較例3	P-CVD	1.13	0.25	19	大
比較例4	IB	0.87	0.23	18	大

P-CVD=プラズマCVD法、IB=イオンビーム蒸着法

【0032】まず熱分析によって、本発明の実施例と比較例の熱的な安定性を検討した。その結果本発明及び比較例に於ける膜は540℃或いは610℃まで、発生ガスが殆ど検出されず熱的に安定であった。このことから、本発明の実施例、及び比較例における非晶質薄膜には熱的に不安定な長鎖炭化水素の結合は存在しない事が分かる。また膜内に吸着された水素分子は全く存在しないか無視し得る程度にしか存在しないという事がわかる。

【0033】さらにこれらの膜は大気中で安定であることを確かめた。大気中で安定なので、ラジカルなどの活性な末端も殆ど存在していないと推定される。

【0034】長鎖炭化水素、水素分子、ラジカルがないということから、本発明及び比較例の非晶質膜は、炭素および水素からなるグラファイト構造とダイヤモンド構造のクラスターが混合したものである事が分かる。従って原子レベルでの構造を決定するには、

1. グラファイト構造の平均クラスターサイズ n_g
2. ダイヤモンド構造の平均クラスターサイズ n_d
3. クラスターの存在比 M_g/M_d

を求める必要がある。

【0035】ダイヤモンド構造のクラスターの大きさをどのようにして決めれば良いのか？これが一つの問題である。一つのクラスターの内部には炭素原子がダイヤモ

ンド結合している。クラスターの境界には何があるのか？隣接するクラスターとは化学結合がないと仮定すると、ここで炭素のボンドを終端させる炭素原子以外のものである。これは水素原子以外には考えられない。実際はクラスターの界面において炭素原子同士の結合もあると考えられがその割合は小さい。クラスターの最外殻の炭素の大部分は水素によって終端されていると考えられる。

【0036】しかしそれが分かったとしてもなおクラスターの大きさを決めることは容易でない。水素原子によって囲まれる一つのクラスターの炭素原子数を直接に数えることが難しいからである。そこで水素と炭素の比によってクラスターの寸法を推定できないかと考える。クラスターの最外部が1層の水素によって囲まれているとすれば一つのクラスターにおいてサイズが大きければ水素の比率が減り、サイズが小さければ水素の比率が増えるはずである。

【0037】ダイヤモンド構造型の電子配位をもつ最も小さいクラスターはメタンであるが、これは $H=4$ 、 $C=1$ で、 $H/C=4$ である。これに対して無限に大きいクラスターでは $H/C=0$ となる。従って有限の大きさのダイヤモンドクラスターでは、 H/C が、 $0 < H/C < 4$ の値を取るはずである。そして最外部が水素によって被われていると仮定しても、クラスターサイズ n_d と

30

40

50

H/Cの関係は様でない。ダイヤモンド構造は三次元構造をもち炭素数と水素数が単純な比にならない。

【0038】炭素と水素の数に関して、より分かりやすい関係がグラファイトクラスターについても成り立つ。つまり n_g は H/C の値によって推定される。さらに C と H/C の関係が一義的である。ここで、グラファイト構造のクラスターに属する水素、炭素の D L C に対する割合を H_g 、 C_g 、ダイヤモンド構造クラスターに属する水素、炭素の D L C に対する割合を H_d 、 C_d とする。先述の理由から n_g は H_g/C_g から決まる。

【0039】図2はグラファイト構造の炭素を示す。小さいクラスター炭素原子が24個並んでいる構造 C24 は、12個の水素原子をもっている。C42、C54、C72、C84のクラスターを示している。いずれも二重結合と一重結合三つの結合をもつ炭素原子が内側にあり、最外部の炭素は水素によって余分な一つの結合の手を末端している。C84の場合は水素の数は24個である。このようにグラファイトクラスターの場合2次元的な構造をもち炭素数が決まると水素原子数も決まる。

【0040】とはいうものの、炭素数は任意の整数全てを取るという訳ではない。可能な炭素数は決まっている。対称性の良いのはここに示すような6の倍数のクラスターである。しかし必ずしも6の倍数でないクラスターも可能である。C54の場合つぎに大きいクラスターはC57である。C42の場合は次に大きいのはC44である。ただし、同じ炭素数でも対称性のちがう2以上のクラスターも可能である。しかしその場合水素数が違う。違うがその違いは1個である。

【0041】このようなわけで、グラファイトの場合、適当な炭素数Cに対して水素数Hがきまり、それらに対して水素/炭素比(H/C)がわかる。グラファイトクラスターの炭素数は後で述べるがラマン散乱のスペクトルから求めることができる。ダイヤモンドクラスターはそのように簡単でない。三次元の大きさをもち、CとH/Cの関係が複雑である。さらにラマン散乱のピークが一つしかないから、ラマン散乱のピーク強度からCを求めるというようにはゆかない。それでダイヤモンドクラスターについてはそのような計算をしない。

【0042】本発明の非晶質膜はダイヤモンドクラスターとグラファイトクラスターが混在する。このような炭素膜を定義し限定しなければならない。クラスターの存在比 M_g/M_d は

【0043】 $M_g/M_d = (H_g + C_g) / (H_d + C_d)$ の関係によって表される。

【0044】本発明及び比較例の膜の構造を原子レベルで解析するには、これら4つの変数の比を決める必要がある。これら4つの変数の比を求めるために以下の4つの関係式を立てて、計算機シミュレーション及び分析実験によって導いた。

【0045】 $H_g/C_g = a \cdots (1)$ ラマン散乱スペクトル及び計算機シミュレーションにより決定

$H_g/H_d = b \cdots (2)$ 赤外線スペクトルの測定により決定

$(H_g + H_d) / (C_g + C_d) = c \cdots (3)$ ガス分析により決定

$H_g + C_g + H_d + C_d = 1 \cdots (4)$ 膜全体を1として各成分の組成比を表す。

【0046】まずaの値を知るために、ラマン散乱のスペクトルおよび計算機シミュレーションを行った。本発明の非晶質薄膜のラマン散乱スペクトル分析の結果を図1に示す。 1500 cm^{-1} と 1300 cm^{-1} にピークが現れる。 1500 cm^{-1} に現れるピークはGバンドと呼ばれる。 1300 cm^{-1} に現れるピークはDバンドと呼ばれる。Gバンドは、エッジモードと呼ばれるグラファイトの端部の振動に帰属される。Dバンドは E_{2g} の振動モードを持つグラファイトの骨格振動に帰属される。

【0047】このふたつのピーク(Gバンド、Dバンド)のピーク強度比は、グラファイトクラスターの大きさと関係が有る。そこで、分子軌道法によってラマンスペクトルをシミュレーションすることによりグラファイトの平均的な大きさが分かるはずである。

【0048】まず、図2に示す大きさの異なるグラファイトクラスターのモデル(C24、C42、C54、C72、C84)に付いて分子軌道法により振動計算を行う。分子軌道法計算プログラムMOPAC93を用い、PM3のパラメータを使用した。

【0049】計算の手順としては、まずグラファイト構造の大まかな構造を入力し、キーワードEFで構造を最適化した後、FORCEキーワードで振動解析計算を行った。得られた振動モードの内、 E_{2g} のモードを選び、各ピークを半値幅(FWHM) 150 cm^{-1} のガウス関数に近似して積分した。これによってグラファイト構造のモデルのラマン分光の強度を得る。

【0050】 1500 cm^{-1} と 1300 cm^{-1} に得られたふたつのピークの強度比と各モデルの炭素数をプロットしたものを、図3に示す。横軸は炭素数。縦軸はピーク強度比である。5つの点しかないがこれらの点をつないで炭素数・ピーク強度比を線形近似する。本発明の非晶質膜を実測したところ、ラマン散乱の 1500 cm^{-1} と 1300 cm^{-1} のふたつのピーク強度比は約1.7であった。図3からこれを与える炭素数は150である。つまり本発明の実施例の非晶質膜のグラファイト構造の平均的な炭素数は150個である。150個の炭素数に対応するグラファイト型クラスターの水素数は30である。だから(1)式の $a = 0.2$ である。

【0051】また、グラファイト型炭素に結合する水素 H_g と、ダイヤモンド型炭素に結合する水素 H_d の量比 H_g/H_d は赤外線吸収スペクトルの積分強度比より得られる。試料に赤外線を照射すると様々の波長において

赤外線が吸収されるが、水素による吸収線の波長が、グラファイト炭素につく水素と、ダイヤモンド炭素につく水素によって異なる。それぞれの吸収線の積分値を吸収の強さとしこれの比と水素の比 H_g/H_d が同一であるとする。吸収強度の比は0.25であった。つまり、 $H_g/H_d = b = 0.25$ である。

【0052】さらにガス分析より、非晶質薄膜に於ける炭素量及び水素の量を求め(3)式の $c = 0.45$ を得た。

(1)～(4)の連立方程式を解いて、DLCを構成している各原子の比

$$H_g = 0.0621$$

$$C_g = 0.3103$$

$$H_d = 0.2483$$

$$C_d = 0.3793$$

を得た。

【0053】ダイヤモンドクラスターの $H_d/C_d = 0.6546$ という値から、ダイヤモンド型クラスターの平均炭素数は約180となる。水素数の平均は118である ($n_d = 298$)。グラファイトクラスターの方は炭素数平均値が150であり、水素の平均値は30個である ($n_g = 180$)。以上の結果から、この非晶質薄膜は炭素数が約180前後のダイヤモンド構造を持つクラスターと、炭素数が約150前後のグラファイト構造を持つクラスターが約1:1の粒子数比で構成されているものと推定される。

【0054】比較例として、イオンビーム蒸着法により作成した、非晶質薄膜の構造を示す。本発明の非晶質薄膜は比較例に対してクラスターの大きさが小さく、ダイヤモンド型クラスターとグラファイト型クラスターの数比が1:1と比較例に比べグラファイト構造がより多くなっている。

【0055】この実施例は、グラファイトクラスターの炭素数が150であるが、一般に本発明の非晶質膜において、グラファイト構造クラスターの炭素数は100個～2000個程度である。ダイヤモンド構造の炭素数は100個～2000個である。これはクラスターの炭素数としては小さいものである。

【0056】クラスターの内部の炭素数は、高周波プラズマCVD法によって非晶質膜を作成するときにセルフバイアスの値を変える事によって調整される。図6はこれを説明するためのグラフである。横軸はセルフバイアス(V)である。縦軸はグラファイトラマン散乱測定において、 SP^3 ピーク(Gバンド)と SP^2 ピーク(Dバンド)の比 SP^3/SP^2 をしめす。試料を置いた電極は高周波を掛け、対向電極は接地するから、試料電極は負に自己バイアスされる。自己バイアスを-160Vとすると、 SP^3/SP^2 は1.7程度になる。これが図3の実施例に対応し、炭素数が150を与えた。しかし自己バイアスを増やすと、比の値が1.7より増え、

-300Vで比が2を越える。-380Vで比 SP^3/SP^2 が2.2以上になる。これでクラスター炭素数は200個以上になる。

【0057】

【発明の効果】本発明の非晶質薄膜は、グラファイト構造のクラスターと、ダイヤモンド構造のクラスターが、大体同じ程度に含まれ、クラスターの構成炭素数は100～2000個の程度である。グラファイトクラスターとダイヤモンドクラスターが混在している。非晶質薄膜であるからどのような凹凸のある基材の上にも形成することができる。ダイヤモンドとグラファイトの混合物であるから両方の長所を合わせ持っている。クラスターが比較的小さいので表面の凹凸が小さく非研磨で $R_{max} 500nm$ 以下の平滑さを実現できる。クラスターの量的な比が1に近い(0.3～3)ので異常成長が起こらず、表面は平滑で基材との密着性が優れ、剥離しない。

【0058】本発明の非晶質薄膜は、硬度が高く、摺動特性に特に優れ、耐摩耗性も良い。ダイヤモンドは硬度が高く耐摩耗性も良い。本発明の非晶質薄膜はダイヤモンドをかなりの割合で含むので、高硬度、高耐摩耗性という優れた特性を備える。摺動特性、基材への密着性はグラファイトが混在することによって向上したものである。

【0059】温水バルブの弁棒、弁座、シール材、そのほか耐摩耗性を要求される素材の表面を被覆する材料に最適である。これらの部材に耐摩耗性を賦与し、卓越した摺動特性を与えることができる。また硬度が高いので傷つきにくいから長寿命である。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイトクラスターの炭素をラマン散乱測定した時に現れる $1500cm^{-1}$ にピークをもつGバンドと、 $1300cm^{-1}$ にピークをもつDバンドが現れることを示すラマン散乱分布図。

【図2】C24、C42、C54、C72、C84のグラファイトクラスターの構造図。ラマン散乱のDバンド、Gバンドの強度比と炭素数が一義的な関係を持ち、Dバンド、Gバンド強度比により炭素数つまりグラファイトクラスターの大きさが分かるということを説明するための図。

【図3】グラファイトクラスターにおいて、ラマン散乱測定を行う時に、 $1500cm^{-1}$ の近傍に出現するGバンドと、 $1300cm^{-1}$ の近傍に現れるDバンドの強度比を定まった炭素数をもつグラファイトクラスターについて計算し、炭素数と、強度比に線形関係をもたせ、実際に製造した非晶質膜のラマン散乱スペクトルから強度比を求め炭素数を決めることができることを示すための、炭素数・強度比のグラフ。

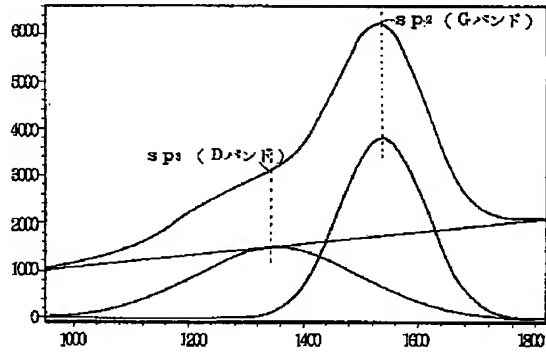
【図4】本発明の非晶質膜がグラファイトクラスターとダイヤモンドクラスターが混在しているということを示す説明図。

【図5】本発明の非晶質膜を同定するために、グラファイトクラスターについてラマン散乱のピーク強度から炭素数を求めるという本発明の測定方法を説明するための図。

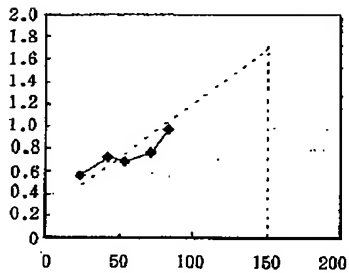
*

【図1】

ラマン分光法によるDLC膜の評価

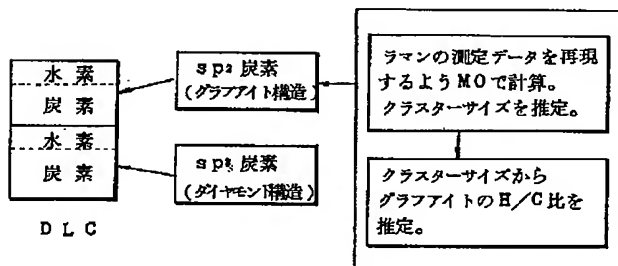


【図3】



直線で近似すると
グラファイトのクラスター
サイズは150程度になる。
(炭素：水素＝
152：80)

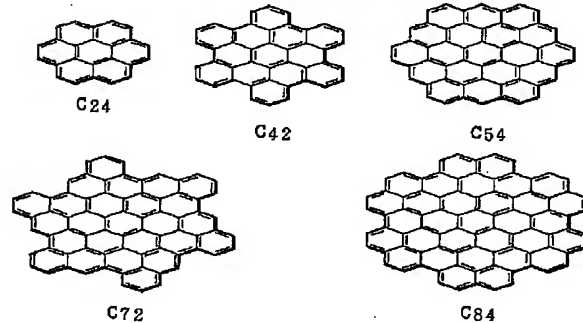
【図5】



* 【図6】高周波プラズマCVD法によって本発明の非晶質膜を作成するとき、セルフバイアスと SP^3 / SP^2 の比率の関係を実測したものを示すグラフ。

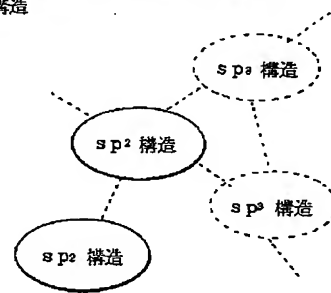
【図2】

大きさの異なるクラスターについて計算でラマンのスペクトルを計算
DバンドとGバンドの強度比を比較

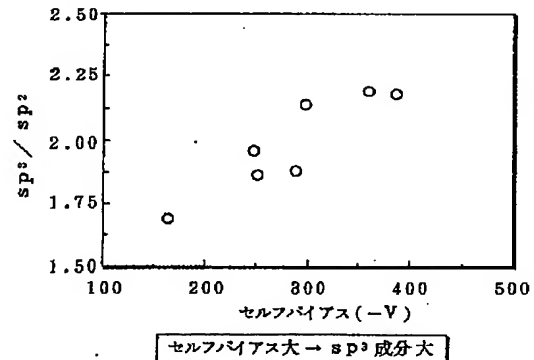


【図4】

ダイヤモンド型構造と、グラファイト型構造が
混合した構造



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 織田 一彦
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内

(72)発明者 福井 治世
兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号住友電
気工業株式会社伊丹製作所内